

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

102 53 043.2

**Anmeldetag:**

14. November 2002

**Anmelder/Inhaber:**

Wacker Polymer Systems GmbH & Co KG,  
Burghausen/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Rückgewinnung von Restethylen bei der  
Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten

**IPC:**

C 08 F 218/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
im Auftrag

Sieck

## Verfahren zur Rückgewinnung von Restethylen bei der Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinyl-  
5 ester und Ethylen enthaltenden Mischpolymerisaten, unter Rück-  
gewinnung des nicht umgesetzten Restethylens, durch radikalisch  
initiierte Polymerisation von einem oder mehreren Vinylestern,  
Ethylen, sowie gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierba-  
ren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, bei einem Druck von  
10 5 bis 100 bar abs., in wässrigem Medium, nach dem Emulsions-  
oder Suspensionspolymerisationsverfahren.

Polymerisate auf Basis von Vinylester und Ethylen, sowie gege-  
benenfalls Vinylchlorid und (Meth)acrylatmonomeren werden vor  
15 allem in Form deren wässrigen Dispersionen oder in Wasser re-  
dispergierbaren Polymerpulver in vielerlei Anwendungen, bei-  
spielsweise als Beschichtungsmittel oder Klebemittel für die  
unterschiedlichsten Substrate eingesetzt. Zur Stabilisierung  
dieser Polymerisate werden Schutzkolloide oder niedermolekula-  
re, oberflächenaktive Verbindungen eingesetzt. Als Schutzkol-  
20 loide werden in der Regel Polyvinylalkohole verwendet.

Bei der großtechnischen Polymerisation sind hohe Umsatzgrade  
Stand der Technik. So werden die Polymerisate üblicherweise bis  
25 zu einem Restmonomergehalt von  $< 0.1$  Gew.-%, bevorzugt  $< 0.05$   
Gew.-%, und im Falle von Vinylchlorid von  $< 0.01$  Gew.-% auspo-  
lymerisiert. Diese hohen Umsätze beziehen sich aber lediglich  
auf die unter Polymerisationsbedingungen flüssigen Monomere.  
Ethylen als unter Polymerisationsbedingungen gasförmiges Mono-  
30 mer folgt diesen Gesetzmäßigkeiten nicht. Zum einen polyperi-  
siert es langsamer als beispielsweise Vinylacetat, zum anderen  
hält es sich zu einem großen Bruchteil in der Gasphase auf und  
kann unter den üblichen Bedingungen der Emulsionspolymerisation  
nicht erfasst werden. Die Polymerisation läuft nämlich nur in  
35 der flüssigen Phase ab, unter Teilnahme des in Wasser, Monomer

und Partikel gelösten Ethylens.

Die großtechnische Polymerisation soll unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten in möglichst kurzen Zeiträumen beendet sein, was aber zwangsläufig dazu führt, dass das eingesetzte Ethylen nicht vollständig verbraucht werden kann. Üblicherweise wird die Polymerisation bei einem Ethylen-Restgasgehalt von < 5 Gew.-%, bevorzugt < 2 Gew.-%, abgebrochen und der Reaktionsansatz entspannt. Der Entspannungs Vorgang beinhaltet die Überführung des Reaktionsgemisches (Polymerdispersion + Restgas) von einem Druckreaktor in einem drucklosen Reaktor unter Abtrennung des restlichen Ethylens. Der erhaltene Latex wird dann in bekannter Weise weiter entmonomerisiert. Das überschüssige Ethylen hingegen wird entsorgt, im allgemeinen verbrannt.

Diese dem Stand der Technik entsprechende Vorgehensweise hat den Nachteil der geringen Wirtschaftlichkeit, wegen schlechter Monomerverwertung, und hohen Entsorgungskosten. Einer Wiederverwendung des anfallenden Ethylens steht die Tatsache entgegen, dass das Restgas zuvor wieder auf hohen Druck (> 80 bar) rekomprimiert werden müßte. Dieser energieintensive Prozess steht der Wiederverwertung aus wirtschaftlichen Gründen entgegen, da vor der Rekomprimierung das Restgas noch aufwendig gereinigt werden müsste, um beispielsweise Druckstöße bei der Komprimierung zu vermeiden.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Verfahren zur Restethylenrückgewinnung bekannt. Die WO-A 01/00559 beschreibt Verfahren zur Wiedergewinnung von Ethylen aus dem bei der Vinylacetatherstellung anfallendem ethylenhaltigen Inertgasstrom. Dazu wird das ethylenhaltige Inertgas in Vinylacetat aufgenommen, das Ethylen in einem Vakuumkessel durch Entspannung freigesetzt, und anschließend zur Wiederverwendung rekomprimiert. Weiter wird ein Verfahren beschrieben, bei dem der ethylenhaltige Inertgasstrom in Essigsäure aufgenommen wird, in einer

Strippkolonne mit ethylenhaltigem Restgas in Kontakt gebracht wird, das Ethylen am Kolonnenkopf zurückgewonnen wird, und in der Vinylacetat-Synthese wiederverwertet wird. Die Restmonomerenentfernung bei der Gasphasenpolymerisation von Copolymeren von Ethylen und höheren Olefinen ist Gegenstand der EP-A 127253. Dazu wird das feste Copolymer bei reduziertem Druck von den höheren Olefinen befreit, und anschließend mit Inertgas-freiem Reaktorgas behandelt, welches schließlich in die Polymerisation zurückgeführt wird.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, das es ermöglicht das anfallende Restgas in wirtschaftlicher Weise wiederzuverwenden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Vinylester und Ethylen enthaltenden Mischpolymerisaten, unter Rückgewinnung des nicht umgesetzten Restethylens, durch radikalisch initiierte Polymerisation von einem oder mehreren Vinylestern, Ethylen, sowie gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, bei einem Druck von 5 bis 100 bar abs., in wässrigem Medium, nach dem Emulsions- oder Suspensionspolymerisationsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass nach Abschluß der Polymerisation das Reaktionsgemisch auf einen Druck von 0.1 bis 5 bar abs. entspannt wird, die Gasphase mit dem Ethylen enthaltenden Restgas auf einen Druck von 2 bis 20 bar abs. verdichtet wird, anschließend in Vinylester aufgenommen wird, und das damit erhaltene Gemisch in der Polymerisation wiederverwendet wird.

Geeignete Vinylester sind solche von Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugt werden Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9<sup>R</sup> oder VeoVa10<sup>R</sup> (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Geeignete, mit Vinylester und Ethylen copolymerisierbare, Monomere sind Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Geeignet sind auch Vinylhalogenide wie Vinylchlorid.

Gegebenenfalls können noch 0.1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Bevorzugt werden 0.5 bis 15 Gew.-% Hilfsmonomere eingesetzt. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere, wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise N-Methylolacrylamid (NMA). Geeignet sind auch epoxidfunktionelle Comonomere wie Glycidylmethacrylat und siliciumfunktionelle Comonomere.

Bevorzugt werden Gemische eingesetzt aus Vinylacetat und Ethylen; sowie Gemische aus Vinylacetat und weiteren Vinylestern wie Vinylaurat oder Vinylestern von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen und Ethylen; sowie Gemische aus Vinylchlorid, Ethylen und Vinylester, beispielsweise Vinylaurat.

Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, dass im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-50^\circ\text{C}$  bis  $+50^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $-20^\circ\text{C}$  bis  $+20^\circ\text{C}$  resultiert. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die  $T_g$  kann auch mit-

tels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden.

Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956)

gilt:

$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ , wobei  $x_n$  für den Masse-

- 5 bruch (Gew.-%/100) des Monomeren  $n$  steht, und  $T_{gn}$  die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren  $n$  ist. Tg-Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

- 10 Die Herstellung der Polymerisate nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren oder nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren, in Gegenwart von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren, ist an sich bekannt. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 40°C bis 100°C, vorzugsweise 60°C bis 90°C. Bei der  
15 Copolymerisation mit Ethylen wird im allgemeinen bei einem Druck von 5 bis 100 bar abs. gearbeitet.

- Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation bzw. Suspensionspolymerisation ge-  
20 bräuchlichen wasserlöslichen bzw. monomerlöslichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen. Beispiele für wasserlösliche Initiatoren sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Kaliumperoxodiphosphat, t-Butylperoxopivalat, Cumolhydroperoxid, Isopropylbenzolmonohydroperoxid, Azobisisobutyronitril. Beispiele für monomerlösliche Initiatoren sind Dicetylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dibenzoylperoxid. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.01 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Ge-  
30 samtgewicht der Monomere, eingesetzt. Als Redox-Initiatoren verwendet man Kombinationen aus den genannten Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln. Geeignete Reduktionsmittel sind die Sulfite und Bisulfite der Alkalimetalle und von Ammonium, beispielsweise Natriumsulfit, die Derivate der Sulfoxylsäure wie Zink- oder Alkaliformaldehydsulfoxylate, beispielsweise  
35 Natriumhydroxymethansulfinat, und Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt vorzugsweise 0.01 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

Zur Steuerung des Molekulargewichts können während der Polymerisation regelnde Substanzen eingesetzt werden. Falls Regler eingesetzt werden, werden diese üblicherweise in Mengen zwischen 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt und separat oder auch vorgemischt mit Reaktionskomponenten dosiert. Beispiele solcher Substanzen sind n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure, Mercaptopropionsäuremethylester, Isopropanol und Acetaldehyd. Vorzugsweise werden keine regelnden Substanzen verwendet.

Geeignete Schutzkolloide sind teilverseifte Polyvinylalkohole; Polyvinylpyrrolidone; Polyvinylacetale; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Proteine wie Casein oder Caseinat, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Bevorzugt werden teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole.

Die Schutzkolloide werden im allgemeinen in einer Menge von insgesamt 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, bei der Polymerisation zugesetzt. Der Schutzkolloid-Anteil kann sowohl vollständig vorgelegt, als auch teilweise vorgelegt und teilweise zudosiert werden.

Für die Emulsionspolymerisation geeignete Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren, beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- oder Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylpheno-

len, oder nichtionische Tenside wie Alkylpolyglykoether oder Alkylarylpolyglykoether mit 8 bis 40 Ethylenoxid-Einheiten. Im allgemeinen werden die Emulgatoren in einer Menge von 0.1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Monomermenge, verwendet werden.

5

Die Polymerisation wird im allgemeinen bei einem Umsatz von  $\geq$  95 % abgeschlossen, vorzugsweise bis zu einem Umsatz von 95 bis 99 Gew.-% der unter Polymerisationsbedingungen flüssigen Monomere geführt. Anschließend wird das Polymerisationsgemisch auf  
10 einen Druck von 0.1 bis 5 bar abs., vorzugsweise 0.1 bis 1 bar abs., entspannt. Im allgemeinen wird dazu das Reaktionsgemisch in einen unter dem entsprechenden Druck stehenden Reaktor überführt.

15 Nach der Entspannung wird die Polymerdispersion abgelassen und die Gasphase auf einen Druck von 2 bis 20 bar abs., vorzugsweise 5 bis 10 bar abs., verdichtet. Geeignete Verdichter sind beispielsweise Flüssigkeitsringverdichter, Kolbenverdichter, Drehschiebeverdichter oder Schraubenkompressoren. Nach der Ver-  
20 dichtung wird das Restgas mit Vinylester-Monomer, welches auf ein entsprechendes Druckniveau verdichtet wird, gemischt. Das Mischungsverhältnis beträgt im allgemeinen von 0.1 bis 10 Gew.-% Ethylen, bezogen auf die Vinylestermenge. Geeignete Mischvorrichtungen sind beispielsweise Statikmischer, Rührwerke, Mischrohre oder Absorptionsanlagen.

Das Gemisch wird anschließend wieder bei der Polymerisation der entsprechenden Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate eingesetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für ei-  
30 nen vollkontinuierlichen Betrieb ist aber in gleicher Weise auch für diskontinuierliche Batchprozesse einsetzbar.

Das Verfahrensprinzip beinhaltet die Lösung des Restethylens bei niedrigen Drücken in dem verwendeten Monomeren und Rückfüh-  
35 rung der Mischung in den Reaktionsansatz. Im Idealfall fällt somit kein Restgas mehr an. Die Rekomprimierung auf eine hohe Druckstufe und notwendige Reinigung des Restgases kann bei die-



sem Vorgehen entfallen.

Zur weiteren Erläuterung des erfindungsgemäßen Prozesses dient folgendes Beispiel (siehe Abbildung 1).

5

#### Beispiel 1:

In einem Druckreaktor 1 mit Dosierpumpen, Rührer, Mantelkühlung, und Zuleitungen (2, 9) zu dessen Befüllung und Entleerung wurden 1170 g Wasser, 728 g Polyvinylalkohol und 1930 g Vinylacetat vorgelegt. Diese Voremulsion wurde auf einen pH-Wert von 4.0 eingestellt und auf 55°C erwärmt. Anschließend wurde der Autoklav mit einem Ethylendruck von 18 bar beaufschlagt. Zum Starten der Polymerisation wurden wässrige Lösungen von t-Butylhydroperoxid (TBHP, 1.5 %-ig) und Brüggolit (2.5 %-ig) mit je 30 g/h zudosiert. Die Temperatur wurde durch Kühlung auf 55°C gehalten. 60 Minuten nach Beginn der Reaktion wurde mit der Dosierung von 484 g Vinylacetat in 90 Minuten und 168 g Polyvinylalkohol und 120 g Wasser in 120 Minuten begonnen. Ethylen wurde ab Reaktionsbeginn bei 38 bar nachdosiert, bis zu einer Gesamtmenge von 260 g. Anschließend wurde noch eine Stunde auspolymerisiert.

Der Restethylengehalt betrug zu diesem Zeitpunkt ca. 1 bis 1.5 Gew.-% bezogen auf Dispersionsmenge. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über die Leitung 2 in den unter Vakuum (Druck: 0.3 bar abs.) stehenden Reaktor 3 entspannt.

Üblicherweise wurde bisher das Restgas direkt über die Leitung 4 und 8 entsorgt, das heißt zur Verbrennung geleitet.

Im vorliegenden Beispiel wurde das Restgas stattdessen über den Verdichter 5 auf 9 bar abs. verdichtet und über das Mischelement 6 in Vinylacetat, das aus der Versorgung 7 mit einem Druck von 8 bar abs. eingespeist wurde, in einem Gewichtsverhältnis von 3 Gew.-% Ethylen auf Vinylacetat eingelöst. Die resultierende Mischung wurde mittels Pumpe 9 wieder in den Reaktor 1 zurückgeführt.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Vinylester und Ethylen enthaltenden Mischpolymerisaten, unter Rückgewinnung des nicht umgesetzten Restethylen, durch radikalisch initiierte Polymerisation von einem oder mehreren Vinylestern, Ethylen, sowie gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, bei einem Druck von 5 bis 100 bar abs., in wässrigem Medium, nach dem Emulsions- oder Suspensionspolymerisationsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass nach Abschluß der Polymerisation das Reaktionsgemisch auf einen Druck von 0.1 bis 5 bar abs. entspannt wird, die Gasphase mit dem Ethylen enthaltenden Restgas auf einen Druck von 2 bis 20 bar abs. verdichtet wird, anschließend in Vinylester aufgenommen wird, und das damit erhaltene Gemisch in der Polymerisation wiederverwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Ethylen in Vinylester in einem Mischungsverhältnis von 0.1 bis 10 Gew.-% Ethylen, bezogen auf die Vinylestermenge, aufgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren vollkontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei einem Umsatz von 95 bis 99 Gew.-% der unter Polymerisationsbedingungen flüssigen Monomere, abgeschlossen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Polymerisation Gemische eingesetzt werden aus Vinylacetat und Ethylen, sowie Gemische aus Vinylacetat und weiteren Vinylestern wie Vinyl Laurat oder Vinylestern von

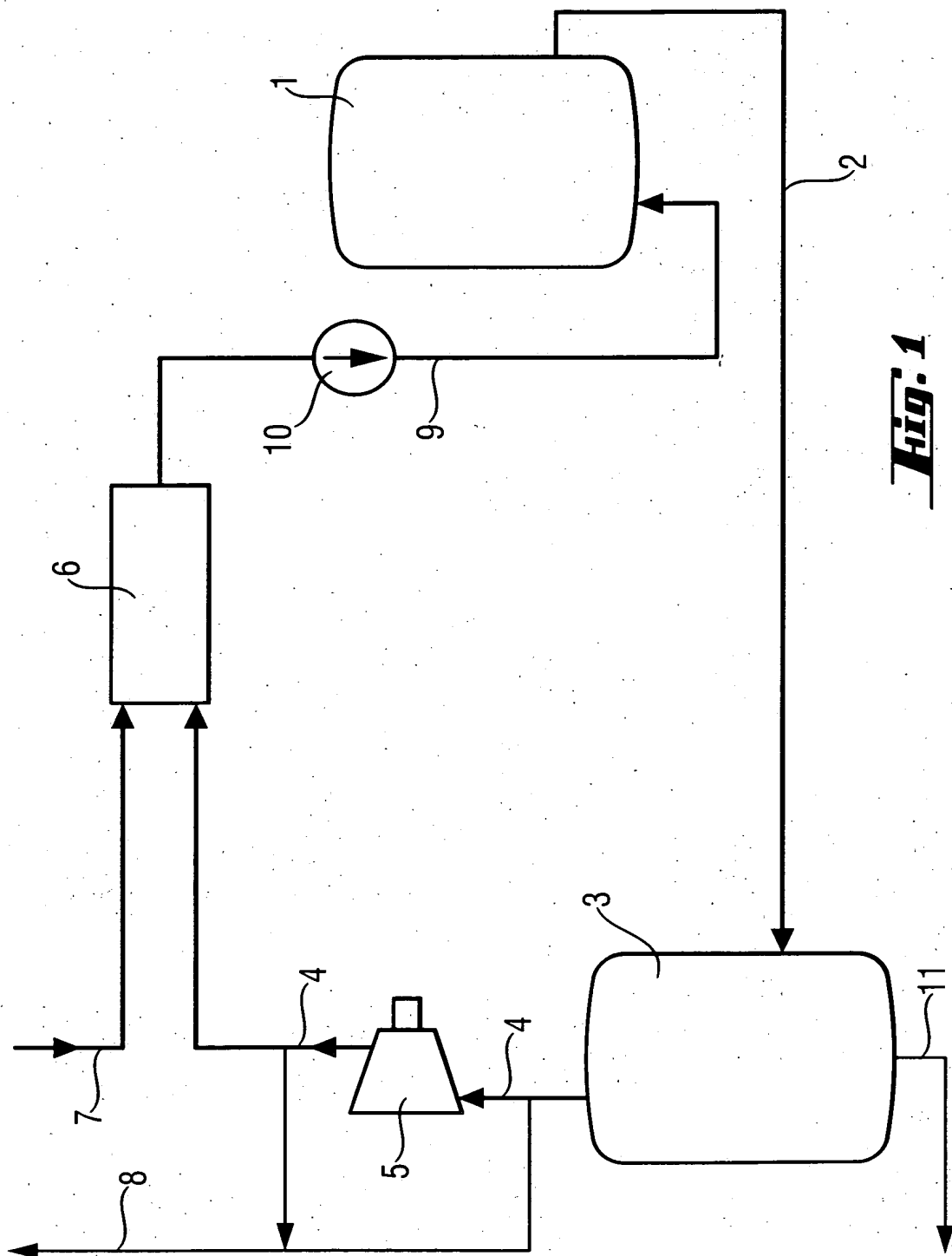
$\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen und Ethylen, sowie Gemische aus Vinylchlorid, Ethylen und Vinylester.

**Zusammenfassung:****Verfahren zur Rückgewinnung von Restethylen bei der Herstellung von Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisaten**

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Vinylester und Ethylen enthaltenden Mischpolymerisaten, unter Rückgewinnung des nicht umgesetzten Restethylens, durch radikalisch initiierte Polymerisation von einem oder mehreren Vinyl-  
10 estern, Ethylen, sowie gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, bei einem Druck von 5 bis 100 bar abs., in wässrigem Medium, nach dem Emulsions- oder Suspensionspolymerisationsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass nach Abschluß der Polymerisation das Reakti-  
15 onsgemisch auf einen Druck von 0.1 bis 5 bar abs. entspannt wird, die Gasphase mit dem Ethylen enthaltenden Restgas auf einen Druck von 2 bis 20 bar abs. verdichtet wird, anschließend in Vinylester aufgenommen wird, und das damit erhaltene Gemisch in der Polymerisation wiederverwendet wird.

20



**Fig. 1**